

Chimie interfaciale et préparation des catalyseurs supportés

Jean-François Lambert et Michel Che

Summary

Interfacial chemistry and supported catalysts preparation

The synthesis of heterogeneous catalysts, exemplified by supported transition metals, is a field of investigation where a constant dialogue is taking place between the macroscopic level (industrial preparation procedures) and the molecular level (illustrated here by a discussion of adsorption mechanisms during the metal deposition step). Interesting problems arising from the molecular view of catalyst preparation are, e.g., the possibility of interfacial molecular recognition on metal deposition, or the control of interfacial kinetics. Studies of the initial steps of supported catalysts preparation has practical significance because of memory effects: the final state of the working catalyst is still influenced by the conditions of initial deposition, as illustrated by the example of Pt-WO_x/Al₂O₃.

Mots-clés

Catalyseurs métalliques supportés, mécanismes d'adsorption, reconnaissance moléculaire, effets mémoire.

Key-words

Supported metal catalysts, adsorption mechanisms, molecular recognition, memory effects.

La synthèse de catalyseurs métalliques supportés : du savoir-faire au design moléculaire

Le présent article discute la problématique de la synthèse des catalyseurs dans le cas d'une catégorie particulière de systèmes : les métaux de transition supportés sur oxydes réfractaires. Des remarques assez parallèles, notamment sur le dialogue macroscopique/moléculaire, pourraient être faites sur la synthèse des micro- et mésoporeux (voir les articles de F. Fajula et J.-P. Besse *et al.*).

La synthèse des catalyseurs hétérogènes est un domaine où l'approche empirique a longtemps prévalu. Les efforts de compréhension fondamentale étaient réservés à l'acte catalytique proprement dit, le matériau catalytique étant préparé selon l'une ou l'autre méthode de préparation éprouvée au niveau industriel.

Néanmoins, les praticiens ont toujours été conscients de la nécessité d'un réglage fin des paramètres de préparation pour obtenir des propriétés catalytiques optimales. Depuis une quinzaine d'années, la nécessité d'une approche moléculaire des procédures de synthèse a fini par être reconnue. Plusieurs articles du présent numéro (ex. M. Breyse *et al.*) citent des exemples où l'approche moléculaire de la préparation des catalyseurs a permis de rationaliser un savoir-faire préexistant et d'aboutir, parfois assez rapidement, à des améliorations des procédés industriels. Il s'agit en général de comprendre les processus élémentaires impliqués dans les opérations unitaires de la préparation afin de mieux maîtriser celles-ci [1]. Bien sûr, ce programme de justification moléculaire des procédures de synthèse est celui de nombreuses branches de la chimie ; le problème est ici que la validation définitive d'une nouvelle

approche synthétique n'interviendra que lors de l'utilisation effective du catalyseur dans une réaction test, c'est-à-dire au terme d'une « histoire » assez longue.

Dans la littérature scientifique sur la synthèse des catalyseurs hétérogènes, de nombreuses controverses viennent de la confusion terminologique entre les niveaux macroscopique et moléculaire de description de la synthèse. Nous allons donc tenter de clarifier cette distinction.

La dialectique macroscopique/moléculaire

Au niveau macroscopique : les procédures

Par « procédures », il faut entendre, dans la pratique industrielle, une série d'opérations unitaires (*figure 1*) résultant en un produit fini commercialisable et, au laboratoire, une série de manipulations clairement définies, aboutissant à l'obtention d'un catalyseur utilisable, souvent inspirée d'une pratique industrielle déjà établie. Dans les deux cas, la définition de la procédure doit inclure la valeur précise de tous les paramètres expérimentaux pertinents : c'est ainsi que si l'on dépose du nickel sur un support alumine, il faudra spécifier la nature chimique exacte du sel précurseur, sa concentration en solution, le rapport solution/alumine, le temps de contact, la température, les prétraitements éventuels du support... Paradoxalement, alors que tous les industriels peuvent citer des exemples montrant l'importance de ce contrôle rigoureux des paramètres, il est fréquent que les articles scientifiques manquent de précision à ce sujet, voire passent complètement sous silence certains paramètres. Les raisons en seront discutées plus loin.

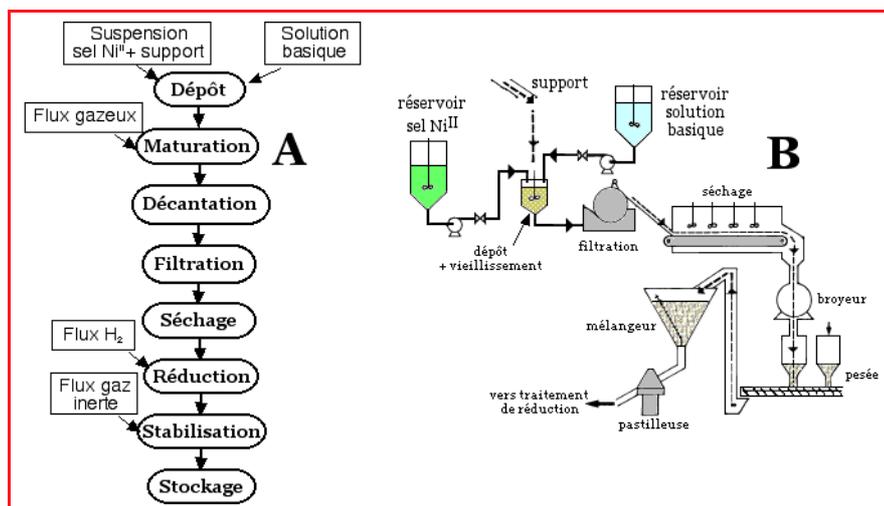


Figure 1 - A) Diagramme de blocs indiquant les opérations unitaires impliquées dans une procédure de synthèse d'un catalyseur industriel métal de transition/support oxyde; B) Schéma illustrant la réalisation pratique de cette procédure dans une chaîne de production industrielle (noter l'insertion d'étapes de mise en forme du matériau catalytique).

La figure 1 présente la succession d'opérations unitaires intervenant dans la préparation d'un catalyseur supporté typique (métal de transition/support oxyde). Des opérations supplémentaires peuvent être nécessaires pour certaines applications (ex. sulfuration pour les catalyseurs d'HDS). A titre d'illustration, nous pouvons considérer les principales procédures permettant de réaliser l'opération de *dépôt* du précurseur métallique sur la surface de l'oxyde.

Dans les procédures d'**imprégnation**, la totalité du précurseur mis en jeu est effectivement déposée sur le support – et cela inclut, non seulement l'ion métallique lui-même, mais aussi ses ligands et ses contre-ions. L'imprégnation peut être « à humidité naissante », c'est-à-dire utilisant une quantité de solution de précurseur juste suffisante pour remplir la porosité du support; cette technique est particulièrement appropriée pour des supports industriels, fournis sous forme de billes ou d'extrudés. Elle peut être « humide », avec excès de solution, mais en tout état de cause, le système est séché après le contact précurseur/support, sans autre étape intermédiaire. L'imprégnation constitue la procédure de dépôt la plus commune et la plus facile à mettre en œuvre, mais sa simplicité est trompeuse.

Dans les procédures d'**adsorption sélective**, la solution de précurseur et le support sont laissés en contact pendant un certain temps, puis les phases liquide et solide sont séparées (généralement par filtration ou centrifugation); alors seulement, le solide est séché et calciné. En général, seule une partie du précurseur introduit en solution est retenue par le solide, le complément étant évacué dans l'étape de séparation. Les catalyseurs résultants peuvent avoir des propriétés très différentes de ceux qui sont préparés par imprégnation : de telles observations ont amené les spécialistes de catalyse hétérogène à étudier au niveau moléculaire les mécanismes d'adsorption des complexes de métaux de transition sur les surfaces d'oxydes.

Les mécanismes moléculaires

On peut proposer sans trop d'exagération la maxime suivante : « plus simple est la procédure de préparation, plus complexes et variés sont les phénomènes qui se

déroulent au niveau moléculaire ». Comme le montre la figure 1, les procédures de préparation des catalyseurs hétérogènes impliquent successivement des réactions à l'interface solide/liquide (étape de dépôt) et à l'interface solide/gaz (étapes de traitement thermique). Souvent, la chimie des solutions de précurseurs utilisées industriellement révèle déjà des surprises lorsqu'on se donne la peine de l'étudier en détail. Ainsi, les catalyseurs platine/alumine qui interviennent dans le raffinage des essences sont souvent obtenus par dépôt de solutions d'acide hexachloroplatinique. Une étude par RMN de ^{195}Pt a montré que ces solutions contiennent en fait plusieurs espèces résultant de réactions d'aquation et de réactions acido-basiques : $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{-}$, $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$..., chacune étant susceptible d'interagir avec la surface de l'alumine suivant des

modalités spécifiques.

Quant à l'autre partenaire impliqué dans l'étape de dépôt, à savoir la surface d'oxyde servant de support, son étude moléculaire est beaucoup plus complexe. En effet, les supports typiques sont des matériaux réfractaires de haute surface spécifique, peu cristallins (alumine γ) ou amorphes (silices); les méthodes de diffraction sont inopérantes pour la caractérisation de la surface exposée, cette dernière dépendant donc de l'intégration de nombreuses données spectroscopiques disparates. A l'heure actuelle, il est difficile de présenter un modèle détaillé incontestable d'une surface de support, et surtout de son état en présence d'une phase liquide (puisque celle-ci est effectivement présente lors du dépôt).

La typologie des réactions à l'interface solide/liquide a été présentée dans un article précédent [2]. On peut distinguer quatre degrés dans l'interaction métal/support lors du dépôt :

- L'adsorption purement **électrostatique** du complexe métallique chargé sur un support portant une charge électrique de signe opposé. La charge de surface du support vient des réactions amphotériques des groupes OH exposés à l'interface avec la solution : elle est donc négative à pH élevé, positive à bas pH et l'on peut, en choisissant comme précurseur un complexe anionique ou cationique, imposer une répulsion ou au contraire une attraction complexe métallique/surface [3].
- L'adsorption par formation de liaisons non covalentes (liaisons hydrogène, interactions de van der Waals...). Cette adsorption est dite **spécifique** car elle est sensible à la nature chimique du complexe adsorbé, tandis que l'adsorption électrostatique ne dépend que de sa charge. On parle aussi « d'adsorption sur sites », puisque le caractère spécifique de l'adsorption implique l'existence sur la surface de sites complémentaires de l'espèce adsorbée.
- Le greffage : formation d'une liaison covalente entre l'ion métallique et certains groupes de surface. Cette adsorption est également spécifique, et se décrit bien dans le formalisme de la chimie de coordination.
- La néoformation : apparition d'une nouvelle phase mixte contenant le métal déposé, mais aussi des atomes venant du support. Ainsi, de nombreux métaux divalents

(Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}...), mis en présence d'un support silice (SiO₂), finissent par former des phyllosilicates, de structure semblable aux argiles, interagissant plus ou moins avec la surface du support (cf. paragraphe « Contrôle des cinétiques interfaciales »).

Toute systématisation est forcément simplificatrice. Dans la réalité, une adsorption sur site, impliquant donc des liaisons spécifiques, peut faire intervenir aussi une composante électrostatique. Plus intéressant, il est possible que l'adsorption sur site nécessite l'action coopérative de plusieurs types de liaisons distincts (ex. une liaison covalente + 2 liaisons hydrogène...). Il y aurait alors complémentarité interactionnelle entre la surface et le précurseur métallique adsorbé, c'est-à-dire un véritable phénomène de reconnaissance moléculaire comparable à ceux qui sont familiers aux biochimistes.

Retour au macroscopique

Une fois compris les mécanismes moléculaires impliqués, il est possible de suggérer de nouvelles procédures de préparation, ou d'améliorer celles qui existent, notamment de façon à contrôler la *spéciation* des métaux supportés – à savoir, leur répartition entre différentes formes chimiquement distinctes, chacune possédant une réactivité caractéristique. Nous citerons deux exemples de ce contrôle de spéciation :

Densité limite de greffage, le mythe de la monocouche

Il semble intéressant de pouvoir isoler l'un des phénomènes moléculaires interfaciaux décrits ci-dessus : peut-on, par exemple, préparer un catalyseur au nickel supporté où tous les ions Ni²⁺ seraient greffés lors de l'étape de dépôt, présentant ainsi une réactivité uniforme ? C'est effectivement possible, mais, conformément au principe énoncé plus haut, ce sera au prix d'une plus grande sophistication de la procédure de dépôt. On choisira comme précurseur un cation complexe possédant des ligands inertes (peu susceptibles de réaction) ainsi qu'un nombre limité de ligands labiles, les « cibles » du greffage. [Ni(en)₂(H₂O)₂]²⁺ (où (en) est le ligand éthanediamine, NH₂(CH₂)₂NH₂) répond à ces spécifications, et on observe que son dépôt sur un support silice par une procédure d'adsorption sélective est décrit par une isotherme de Langmuir : en d'autres termes, il existe un **recouvrement de saturation**, une densité maximale d'ions Ni²⁺ adsorbés, qui correspond à l'occupation de chaque site de greffage de la surface par un cation complexe de Ni²⁺ (en l'occurrence, 0,3 Ni²⁺ par nm²).

Cette densité maximale constitue un paramètre important au-delà de l'étape de dépôt : en effet, si l'on force le dépôt d'une plus grande quantité de nickel par une procédure d'imprégnation (cf. supra), les ions introduits en excès par rapport à la saturation subiront, lors des traitements thermiques ultérieurs, des transformations nettement différentes. On s'approche donc de l'objectif d'un contrôle de la réactivité des espèces de surface, ce qui explique l'intérêt pour les catalyseurs à faible teneur en métal supporté (inférieure à la saturation).

Un problème terminologique est toutefois manifeste : dans la littérature,

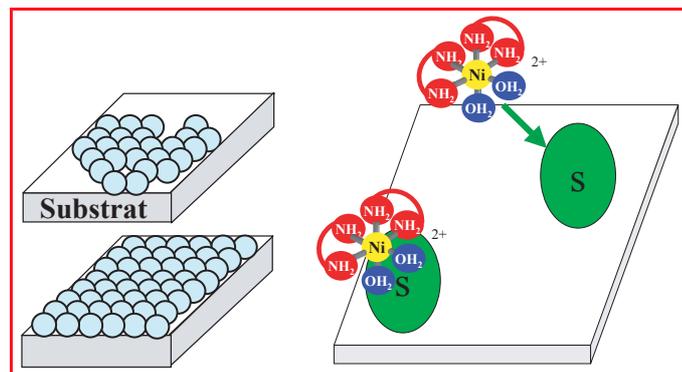


Figure 2 - A gauche : dépôt en monocouche (par exemple d'un métal sur un semi-conducteur par évaporation ; Schéma supérieur : sub-monocouche ; A droite : dépôt par adsorption sur sites (désignés par S) avec recouvrement de saturation.

les catalyseurs à faible teneur sont souvent appelés « sub-monocouche », suite à l'utilisation plus ou moins consciente d'un modèle de dépôt transposé de la technologie des couches minces. Or, les densités de saturation sont régies par les interactions entre le précurseur adsorbé et la surface, et n'ont rien à voir avec une monocouche physique c'est-à-dire avec un empilement compact des espèces adsorbées : dans l'exemple étudié, elles sont environ 20 fois plus faibles que ce que l'on pourrait prévoir pour une telle monocouche. La figure 2 illustre la différence entre ces deux notions. Malheureusement, la confusion linguistique perdure et contribue à alimenter de faux débats : comme souvent dans le domaine de la préparation des catalyseurs, le langage gagnerait ici à être clarifié [4].

Contrôle des cinétiques interfaciales

Alors que la catalyse est essentiellement un phénomène cinétique (voir article de G. Djéga), il est paradoxal que l'aspect cinétique soit généralement négligé dans les études de préparation des catalyseurs. Pourtant, les différents phénomènes moléculaires aux interfaces se caractérisent par des cinétiques extrêmement variables. Ils peuvent être quasi instantanés à l'échelle de temps des manipulations en laboratoire (les réactions de transfert de protons sont complètes en moins d'une seconde en conditions normales), ou nécessiter de nombreuses semaines, comme certaines réactions de néoformation des phyllosilicates.

La figure 3 A permet de visualiser, en échelle logarithmique, les ordres de grandeurs des cinétiques réactionnelles

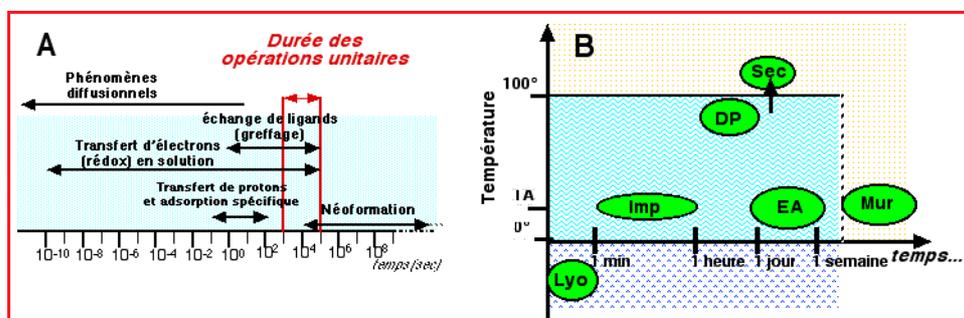


Figure 3 - A) Échelles de temps caractéristiques des principaux phénomènes interfaciaux intervenant lors du dépôt d'un précurseur métallique à la surface d'un support ; B) Échelles de temps et domaines de température caractéristiques des principales opérations unitaires à l'échelle macroscopique (Lyo : lyophilisation, EA : adsorption à l'équilibre, Imp : imprégnation, DP : dépôt-précipitation, Sec : séchage ; Mur : mûrissement).

aux interfaces [5]. En regard (figure 3 B), on trouvera une représentation bidimensionnelle des paramètres temps et température de plusieurs opérations unitaires appliquées dans les synthèses industrielles de catalyseurs [1] (il est bien connu qu'une augmentation de la température permet, toutes choses égales par ailleurs, d'accélérer les réactions). Comme on le voit, le chimiste dispose des outils nécessaires pour supprimer (ou exalter) tel ou tel type de réaction interfaciale : ainsi, une procédure de synthèse « rapide », la lyophilisation (faibles temps de contact lors du dépôt et séchage à basse température), a permis de bloquer complètement la néoformation dans le cas de catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [6].

Les catalyseurs ont-ils une mémoire ?

L'étude au niveau moléculaire des procédures de synthèse des catalyseurs débouche donc sur des connaissances opératoires, puisqu'elle permet de piloter plus efficacement ces procédures. Mais une question de taille reste en suspens : les différences de spéciation qu'on peut induire à l'issue de l'étape de dépôt sont-elles déterminantes pour la suite de l'histoire des catalyseurs ? Ou au contraire, ceux-ci vont-ils converger vers un état d'équilibre identique lorsqu'on les soumettra aux différents traitements thermiques nécessaires pour obtenir un système stable et actif catalytiquement ? Dans ce dernier cas, l'élucidation des mécanismes de dépôt du précurseur ne présenterait guère qu'un intérêt académique...

Il n'existe pas de réponse générale à cette question ; chaque cas d'espèce devra être soumis à une étude rigoureuse et ce, à chaque étape successive de la préparation. A contrario, on peut dire que l'objection soulevée n'a pas de valeur générale. On peut prendre comme analogie le domaine de la biochimie : on sait, bien sûr, que les molécules de base de la vie sont thermodynamiquement instables en présence d'une atmosphère riche en oxygène, mais personne n'en tire argument pour nier l'intérêt de la biochimie. On évitera simplement de l'étudier dans des conditions de température où les êtres vivants entreraient spontanément en combustion...

De la même façon, les structures différenciées créées par le contrôle de spéciation lors de l'étape de dépôt du métal peuvent rester stables dans des domaines de conditions suffisamment vastes pour présenter un intérêt effectif en catalyse. Les exemples sont nombreux où la spéciation initiale contrôle la réactivité lors des traitements thermiques ultérieurs.

Un cas récemment étudié de façon assez complète est fourni par les catalyseurs bimétalliques $\text{Pt-WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. La procédure de préparation est ici encore plus complexe que pour un monométallique : dépôt de tungstates, séchage et/ou calcination, dépôt d'acide hexachloroplatinique, séchage, calcination, puis réduction sous H_2 . Pourtant, les choix effectués lors du dépôt se répercutent jusqu'au catalyseur final, en particulier :

- Si l'on dépose initialement le tungstène à partir d'une solution de *monotungstate* (WO_4^{2-}), le dépôt se fait par greffage sur les groupes (AlOH). Les ions $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ peuvent ultérieurement se greffer sur ces mêmes groupes, comme ils le font sur une surface d'alumine nue ; mais le nombre de sites de greffage est diminué par la compétition avec les tungstates. Lors de la réduction finale du Pt^{IV} par le dihydrogène, les sites de greffage induisent la

germination de petites particules de Pt métallique. Il en résulte que la raréfaction de ces sites oblige le platine à se répartir en un nombre plus faible de particules qui seront donc en moyenne plus grosses que dans le monométallique $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

- Si l'on dépose le tungstène à partir d'une solution de *métatungstate* ($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$)⁶⁻, l'adsorption est électrostatique. L'accumulation de polyanions dans la région de surface empêche le greffage des $[\text{PtCl}_6]^{2-}$; lors du traitement thermique, ces ions non greffés seront transformés en Pt^0 par une nouvelle réaction : l'*autoréduction* par les ligands chlorures. Celle-ci résulte en la formation de très grosses particules de platine mal dispersées. Mais d'autre part, les polyanions tungstiques sont facilement réductibles par H_2 , et les sous-oxydes de W ainsi formés viennent « décorer » la surface du platine, aboutissant à la formation de nouveaux sites dits bifonctionnels (activité acide + activité hydrogénante) par coopération entre les deux composantes métalliques.
- Enfin, si l'on dépose du *paratungstate* ($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$)¹⁰⁻, ce polyanion se dépose en grande quantité par adsorption spécifique. Pour assurer son électroneutralité, le catalyseur doit aussi retenir une certaine quantité du contre-ion, en l'occurrence NH_4^+ . Celui-ci réagira avec les $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ pour donner de gros cristaux de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (figure 4). L'auto-réduction, et la formation de sites bifonctionnels, sont encore plus manifestes que dans le cas précédent.

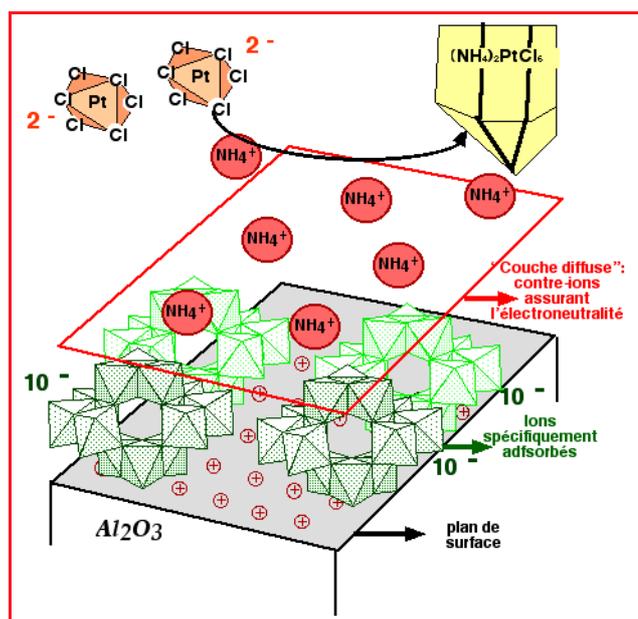


Figure 4 - Préparation de catalyseurs bimétalliques $\text{Pt-WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Un modèle moléculaire de l'adsorption des ions paratungstates sur une surface d'alumine. Remarquer l'effet de la structuration de l'interface sur la réactivité ultérieure lors du dépôt du précurseur de platine.

Cet exemple montre la complexité des phénomènes qui se déroulent au niveau moléculaire lors des étapes successives de la préparation. Malgré cette complexité, il a été possible de relier de façon univoque le mécanisme de l'étape initiale (dépôt de tungstates) avec des propriétés technologiquement importantes du catalyseur final (dispersion de la platine, présence de sites bifonctionnels) au travers de la longue histoire du catalyseur.

Perspectives

Nous l'avons dit, les surfaces d'oxydes sont encore mal comprises au niveau moléculaire. On peut tenter d'approcher leur réactivité en sélectionnant de petites molécules bien définies qui exposent des groupes fonctionnels semblables à ceux qui sont attendus à la surface ; les éventuels composés définis formés par ces molécules avec un complexe de métal de transition (CMT) devraient alors ressembler au même CMT adsorbé sur une surface d'oxyde, mais présenteraient l'avantage de pouvoir être étudiés par des méthodes de diffraction. Une fois clairement identifiés, ils fourniraient « l'empreinte digitale » spectroscopique du CMT engagé dans certaines interactions bien définies, lesquelles pourraient alors être mises en évidence sur la surface d'oxyde. Il ne s'agit pas d'une vue de l'esprit : les silsesquioxanes, qui possèdent des clusters de 2 ou 3 groupes Si-OH, ont ainsi été largement étudiés comme analogues de surfaces de silice [7].

La spéciation des métaux lors des étapes de traitement thermique est nettement moins bien connue que lors de l'étape de dépôt. Les rares informations disponibles laissent pressentir l'existence au moins transitoire d'un « zoo » d'espèces de surface caractérisées notamment par des mobilités différentes – on peut citer l'espèce $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2]$ qui se formerait lors de la réduction de systèmes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{SiO}_2$ [8]. L'identification des espèces mobiles devrait permettre d'exercer un contrôle sur les phénomènes de germination-croissance qui sont cruciaux pour déterminer la dispersion des espèces catalytiquement actives dans le catalyseur final. Mais alternativement, au lieu de petites particules de métal réduit, on peut vouloir orienter la synthèse vers l'obtention d'ions métalliques isolés constituant des sites coordinativement insaturés (« cus » en anglais), qui présenteront une réactivité d'acides de Lewis. Ces deux exemples montrent que l'identification moléculaire des réactions interfaciales lors de la synthèse de matériaux catalytiques constitue un domaine largement ouvert, dont l'étude systématique a à peine commencé. On peut

s'attendre à de nouvelles avancées technologiquement importantes dans les prochaines années.

Références

Il est impossible de fournir ici une bibliographie de la synthèse des catalyseurs, même limitée aux articles de revue. Pour une vision globale de « l'état de l'art », le lecteur pourra se reporter à :

- *Preparation of solid catalysts*, G. Ertl, H. Knözinger et J. Weitkamp (éds), Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

Les références qui suivent ne concernent que les travaux directement cités dans le texte.

- [1] Che M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 130, p. 115.
- [2] Lepetit C., Lambert J.-F., Che M., *L'Act. Chim.*, **1998**, 2, p. 4.
- [3] Brunelle J.-P., *Pure & Appl. Chem.*, **1978**, 50, p. 1211.
- [4] Lambert J.-F., Che M., *NATO A.R.W. Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices. From Science to Application*, vol. 109, Kluwer, Dordrecht, **2001**, p. 1.
- [5] Lambert J.-F., Che M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 109, p. 91.
- [6] Carrier X., Lambert J.-F., Che M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, 121, p. 311.
- [7] Feher F.J., Newman D.A., Walzer J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, p. 1741.
- [8] Zou W.Q., Gonzales R.D., *Chem. Lett.*, **1992**, 12, p. 73.



J.-F. Lambert



M. Che

Jean-François Lambert et Michel Che sont professeurs au Laboratoire de réactivité de surface de l'Université Paris VI*.

* UMR 7609 CNRS, case 178, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 55 19. Fax : 01 44 27 60 33.
E-mail : lambert@ccr.jussieu.fr

